

PCT/JP2004/014925

16.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

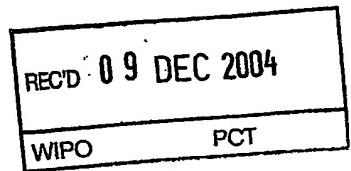
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年10月10日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-351730  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-351730]

出願人      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

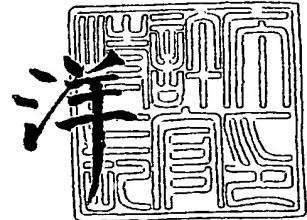


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031182  
【提出日】 平成15年10月10日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 59/00  
【発明者】  
  【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
  【氏名】 堀尾 光宏  
【発明者】  
  【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
  【氏名】 吉永 勇二  
【特許出願人】  
  【識別番号】 303046314  
  【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
  【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 228095  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

ポリオキシメチレン樹脂(A) 30~99.5重量部、ならびに粘弹性スペクトルにおけるtan δの主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体(B)およびポリオレフィン系樹脂(C) 0.5~70重量部からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。ただし、(B)/(C)が100/0~20/80重量%の範囲である。

## 【請求項2】

該ポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、(D)シリコーングラフト化ポリオレフィン樹脂0.5~30重量部を添加してなる請求項1に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

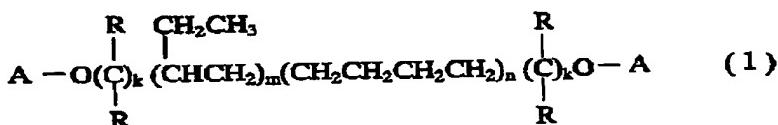
## 【請求項3】

(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、潤滑材(E)0~20重量部および無機充填材(F)0~150重量部を添加してなる請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

## 【請求項4】

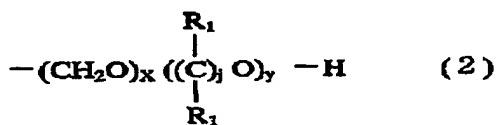
(A)成分が、下記式(1)で表される数平均分子量10000~500000のポリオキシメチレンブロック共重合体(A-1)であることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、A部分を除いたBブロックは、m=2~98モル%、n=2~98モル%、m+n=100モル%であり、mはnに対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500~10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、Bブロックはヨウ素価20g-I<sub>2</sub>/100g以下の不飽和結合をもつものであってもよい。kは2~6から選ばれる整数であり、2つのklは各々同一であっても異なっていてもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。Aは、下記式(2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基であり、式(1)中の2つのAブロックの平均の数平均分子量が5,000~250,000。)

## 【化2】



(R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。jは2~6から選ばれる整数である。x=95~99.9モル%、y=5~0.1モル%、x+y=100モル%、yはxに対してランダムに存在する。)

## 【請求項5】

(A)成分がオキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレンユニットに対して0.1~10モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体(A-2)と該(A-1)成分との併用であり、その重量比が(A-1)/(A-2)=100/0~10/90であることを特徴とする請求項1~4の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

**【請求項 6】**

(B) 成分の粘弾性スペクトルにおける  $t_{an\delta}$  の主分散ピークが、60℃～-20℃の範囲である請求項1～5の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

**【請求項 7】**

(C) 成分が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又はそれらの酸無水物での変性体である請求項1～6の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

**【請求項 8】**

請求項1～7のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

**【請求項 9】**

請求項1～7の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレー及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品。

**【請求項 10】**

機構部品が、ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である請求項1～10に記載の部品。

**【請求項 11】**

OA機器に使用される請求項9または10に記載のプリンター及び複写機用部品。

**【請求項 12】**

ビデオ機器に使用される請求項9または10に記載のVTRおよびビデオムービー用部品。

**【請求項 13】**

音楽、映像、または情報機器に使用される請求項9または10に記載のカセットプレー ヤー、LD、MD、CD（含CD-ROM、CD-R、CD-RW）、DVD（含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio）、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピューター用部品。

**【請求項 14】**

通信機器に使用される請求項9または10に記載の携帯電話、およびファクシミリ用部品。

**【請求項 15】**

自動車内外装部品に使用される請求項9または10に記載の燃料廻り部品、ドア廻り部品、シートベルト部品、コンビスイッチ部品、およびクリップ用部品。

**【請求項 16】**

工業雑貨に使用される請求項9または10に記載のシャープペンシル部品、給排水機構部品、自動販売機の開閉ロックおよび商品排出機構部品、衣料用部品、散水用部品、建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックル、スポーツ用品、家具および住設機器用部品。

**【書類名】明細書****【発明の名称】**ポリオキシメチレン樹脂組成物およびその成形体**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた耐衝撃性、制振・消音性能及び摺動性能を付与した材料である。本発明の組成物は精密機器、家電・OA機器、自動車、工業材料及び雑貨などにおける部品に好適である。

**【背景技術】****【0002】**

ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた摩擦摩耗性能をもつエンジニアリング樹脂として、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。しかしながら、ポリオキシメチレン樹脂は耐衝撃性が十分なレベルではない。このため、ポリオキシメチレン樹脂とエラストマー成分との組成物とする試みがなされている。

ポリオキシメチレン樹脂にポリウレタン樹脂を配合する技術（例えば、特許文献1、2参照）が、ポリオキシメチレン樹脂にオレフィン系エラストマーとポリウレタンを配合する技術（例えば、特許文献3参照）が、ポリアセタール樹脂に多層インターポリマーと熱可塑性ポリウレタンを配合する技術（例えば、特許文献4参照）が、ポリオキシメチレンに熱可塑性ポリウレタンとポリエーテルブロックコポリアミドを配合する技術（例えば、特許文献5参照）などが示されている。これらの技術の中で、ポリウレタンを添加する技術が実用化されている。しかし、これらの組成物は制振性能を有せず、さらに摺動性能も著しく劣るため制振・消音を目的とする用途には使用されなかった。

**【0003】**

この制振・消音を目的とする用途へ展開の可能性のある材料として、熱可塑性ポリウレタンブロックと共にジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位のブロックからなる樹脂とポリアセタール樹脂からなる組成物（例えば、特許文献6参照）が示されている。しかし、この材料は制振性能は有しているが摺動性能が劣るために、消音効果は小さかった。

上記の問題を解決技術として、ポリオキシメチレン樹脂に60℃以下にtan δの主分散のピークを有する高分子化合物、シリコーングラフト化ポリオレフィン系樹脂及び潤滑材からなる組成物（例えば、特許文献7参照）が提案されており制振・消音効果も十分認められるが、高負荷条件で使用する場合において摩擦摩耗性能が十分ではなかった。

**【0004】**

【特許文献1】特開昭59-155453号公報

【特許文献2】特開昭59-145243号公報

【特許文献3】特開昭54-155248号公報

【特許文献4】特開昭62-036451号公報

【特許文献5】特開昭63-280758号公報

【特許文献6】特開平9-310017号公報

【特許文献7】特開2002-194178号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は上記のような状況のもとでなされたものであって、ポリオキシメチレン樹脂に優れた耐衝撃性、制振・消音性能及び高負荷条件での摩擦摩耗性能を付与した組成物を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明者らは、ポリオキシメチレン樹脂に優れた耐衝撃性、制振・消音性能及び高負荷条件での摩擦摩耗性能を付与するために、各種の高分子化合物と潤滑剤等を検討し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

1. ポリオキシメチレン樹脂（A）30～99.5重量部、ならびに粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体（B）およびポリオレフィン系樹脂（C）0.5～70重量部からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。ただし、（B）／（C）が100／0～20／80重量%の範囲である。

## 【0007】

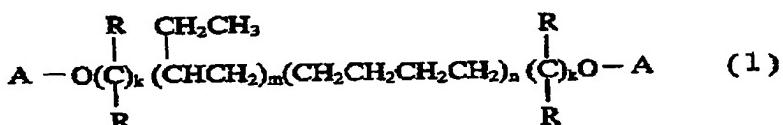
2. 該ポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、（D）シリコーングラフト化ポリオレフィン樹脂0.5～30重量部を添加してなる上記1に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

3. （A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して、潤滑材（E）0～20重量部および無機充填材（F）0～150重量部を添加してなる上記1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

4. （A）成分が、下記式（1）で表される数平均分子量10000～500000のポリオキシメチレンブロック共重合体（A-1）であることを特徴とする上記1～3の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

## 【0008】

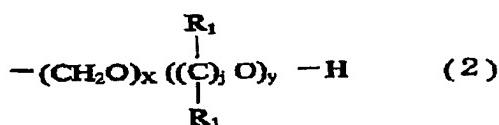
## 【化1】



（式中、A部分を除いたBブロックは、m=2～98モル%、n=2～98モル%、m+n=100モル%であり、mはnに対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、Bブロックはヨウ素価20g-I<sub>2</sub>/100g以下で不飽和結合をもつものであってもよい。kは2～6から選ばれる整数であり、2つのkは各々同一であっても異なっていてもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。Aは、下記式（2）で表されるポリオキシメチレン共重合体残基であり、式（1）中の2つのAブロックの平均の数平均分子量が5,000～250,000。）

## 【0009】

## 【化2】



（R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。jは2～6から選ばれる整数である。x=95～99.9モル%、y=5～0.1モル%、x+y=100モル%、yはxに対してランダムに存在する。）

## 【0010】

5. （A）成分がオキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレンユニットに対して0.1～10モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体（A-2）と該（A-1）成分との併用であり、その重量比が（A-1）／（A-2）=100／0～10／90であることを特徴とする上記1～4の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

6. （B）成分の粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが、60℃～-20℃の範囲である上記1～5の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

7. (C) 成分が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又はそれらの酸無水物での変性体である上記1～6の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

#### 【0011】

8. 上記1～7のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

9. 上記1～7の何れかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレー及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品。

10. 機構部品が、ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である上記10に記載の部品。

#### 【0012】

11. OA機器に使用される上記9または10に記載のプリンター及び複写機用部品。

12. ビデオ機器に使用される上記9または10に記載のVTRおよびビデオムービー用部品。

13. 音楽、映像、または情報機器に使用される上記9または10に記載のカセットプレーヤー、LD、MD、CD（含CD-ROM、CD-R、CD-RW）、DVD（含D VD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio）、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピューター用部品。

14. 通信機器に使用される上記9または10に記載の携帯電話、およびファクシミリ用部品。

#### 【0013】

15. 自動車内外装部品に使用される上記9または10に記載の燃料廻り部品、ドア廻り部品、シートベルト部品、コンビスイッチ部品、およびクリップ用部品。

16. 工業雑貨に使用される上記9または10に記載のシャープペンシル部品、給排水機構部品、自動販売機の開閉ロックおよび商品排出機構部品、衣料用部品、散水用部品、建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンペア、バックル、スポーツ用品、家具および住設機器用部品。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明の組成物は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた耐衝撃性、制振・消音性能及び摺動性能を付与したものであり、OA機器、VTR機器、音楽・映像・情報機器、通信機器、自動車内外装部品および工業雑貨に好適である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明の(A)成分に用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒド、またはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し、重合体の両末端をエーテル、エステル基により封鎖したホモポリマーをはじめ、ホルムアルデヒドまたはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどを共重合させて得られた炭素数2～8のオキシアルキレン単位をオキシメチレンに対して、0.1～40モル%を含有するオキシメチレンコポリマーや、さらに分岐状分子鎖を有するもの、オキシメチレン単位からなるセグメント50重量%以上と異種セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンプロックポリマーから選ばれる少なくとも一種である。

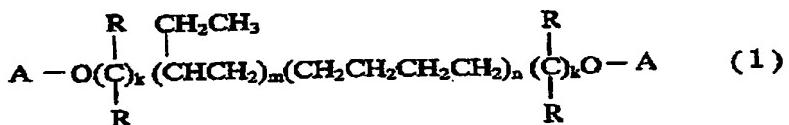
#### 【0016】

これらの中で好ましいポリオキシメチレン樹脂としては、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレンユニットに対して、0.1～5モル%、より好ましくは0.2～3モル%を含有するポリオキシメチレン共

重合体（A-2）である。中でも特に好ましいポリオキシメチレン樹脂としては、下記式（1）で表される数平均分子量10,000~500,000であるポリオキシメチレンブロック共重合体（A-1）である。このポリオキシメチレンブロック共重合体（A-1）は、国際公開WO01/009213に示す方法により製造する事が可能である。

## 【0017】

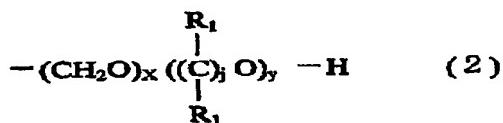
【化3】



（式中、A部分を除いたBブロックは、m=2~98モル%、n=2~98モル%、m+n=100モル%であり、mはnに対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500~10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、Bブロックはヨウ素価20g-I<sub>2</sub>/100g以下の不飽和結合をもつものであってもよい。kは2~6から選ばれる整数であり、2つのkは各々同一であっても異なっていてもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。Aは、下記式（2）で表されるポリオキシメチレン共重合体残基であり、式（1）中の2つのAブロックの平均の数平均分子量が5,000~250,000。）

## 【0018】

【化4】



（R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なっていてもよい。jは2~6から選ばれる整数である。x=95~99.9モル%、y=5~0.1モル%、x+y=100モル%、yはxに対してランダムに存在する。）

## 【0019】

上記ポリオキシメチレンブロック共重合体（A-1）は、オレフィン成分を含むポリマーとの相容性改良に効果があり、その点では（A-1）の単独使用が最も効果があるが、ポリオキシメチレン共重合体（A-2）と併用する場合は（A-1）/（A-2）の重量比が、100/0~10/90の範囲で任意に用いることが可能であり、100/0~2比が、100/0~10/90の範囲が好ましく、100/0~30/70の範囲が特に好ましい。

また、本発明で用いるポリオキシメチレン樹脂のメルトフローレイト（ASTM-D1238-57Tの条件で測定）は、成形加工の面から0.5g/10分以上、耐久性的面から100g/10分以下であり、好ましくは1.0~80g/10分、さらに好ましくは5~60g/10分、最も好ましくは7~50g/10分の範囲である。

## 【0020】

本発明のポリオキシメチレン樹脂には、従来のポリオキシメチレン樹脂に使用されている安定剤、例えば熱安定剤、耐候（光）安定剤等を単独、またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。熱安定剤としては、酸化防止剤、ホルムアルデヒドやぎ酸の捕捉剤およびこれらの併用が効果を發揮する。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

例えば、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブロピオネット、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブロピオネット、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブロピオネット、1,6-ヘキサンジオ-

ルービスー（3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート）、1,4-ブタンジオールビスー（3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート）、トリエチレングリコールビスー（3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート）である。

### 【0021】

また、テトラキスー（メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)ブリピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビスー(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N,N'-ビス(2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。

### 【0022】

これらヒンダードフェノール系酸化防止剤のなかでも、トリエチレングリコールビスー(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキスー(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタンが好ましい。これら酸化防止剤はポリオキシメチレン樹脂100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.05~2重量部、さらに好ましくは0.1~1重量部の範囲で用いられる。

ホルムアルdehyドやギ酸の捕捉剤としては、(イ) ホルムアルdehyd反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩が挙げられる。

### 【0023】

(イ) ホルムアルdehyd反応性窒素を含む化合物および重合体としては、ジシアソニアミド、メラミン、メラミンとホルムアルdehydとの共縮合物、ポリアミド樹脂(例えばナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-1等)、ポリ- $\beta$ -アラニン、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの中では、メラミンとホルムアルdehydとの共縮合物、ポリアミド樹脂、ポリ- $\beta$ -アラニン、ポリアクリルアミドが好ましく、ポリアミド樹脂とポリ- $\beta$ -アラニンがさらに好ましい。これらホルムアルdehyd反応性窒素を含む化合物および重合体はポリオキシメチレン樹脂100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~3重量部、さらに好ましくは0.01~2重量部の範囲で用いられる。

### 【0024】

(ロ) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、硼酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。具体的にはカルシウム塩が最も好ましく、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、珪酸カルシウム、硼酸カルシウム、および脂肪酸カルシウム塩(ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等)であり、これら脂肪酸は、ヒドロキシアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等)が好ましい。これらアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩はポリオキシメチレン樹脂100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.03~1重量部、さらに好ましくは0.03~0.5重量部の範囲で用いられる。

耐候(光)安定剤としては、(イ) ベンゾトリアゾール系物質、(ロ) シュウ酸アニリ

ド系物質及び (ハ) ヒンダードアミン系物質が好ましい。

## 【0025】

(イ) ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾールである。

## 【0026】

(ロ) シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

## 【0027】

(ハ) ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアクリロイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン4-ベンゾイルオキシ-2,2,セトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フエノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンが挙げられる。

## 【0028】

また、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレリジル)-アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-フタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-*p*-キシリレンが挙げられる。

## 【0029】

また、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-トリレン-2,4-ジカルバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1,6-ジカルバメート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。これら耐候(光)安定剤はポリオキシメチレン樹脂100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.05~2重量部、さ

らに好ましくは0.1～2重量部の範囲で用いられる。

### 【0030】

本願の樹脂組成物における安定剤の好ましい組み合わせとしては、「ヒンダードフェノール（特にトリエチレングリコールービースー（3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート）、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートメタン）」、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体（特にポリアミド樹脂、ポリ-β-アラニン）」および「アルカリ土類金属の脂肪酸塩（特に脂肪酸カルシウム塩）」の併用である。その添加量は、ポリオキシメチレン樹脂に対して「ヒンダードフェノール」0.1～0.5重量%、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体」0.01～1.0重量%、および「アルカリ土類金属の脂肪酸塩（特に脂肪酸カルシウム塩）」0.05～0.5重量%の範囲が好ましい。

### 【0031】

本発明の(B)成分に用いられる、粘弾性スペクトルにおける $\tan \delta$ の主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体が少なくとも1個有する重合体は、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とをランダム共重合したブロックを必ず1個以上持った重合体を水素添加して得られる。

ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とをランダム共重合したブロックを必ず1個以上持った重合体を、以下に挙げる。

具体的には、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックA（ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である）と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB（ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である）とからなるブロック共重合体である。

### 【0032】

また、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックC（共役ジエン化合物の含有量が少なくとも97重量%以上である）と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB（ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である）とからなるブロック共重合体である。

また、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックA（ビニル芳香族化合物の含有量が少なくとも90重量%以上である）と少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB（ビニル芳香族化合物の含有量が3重量%以上、90重量%未満である）及び共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックC（共役ジエン化合物の含有量が少なくとも97重量%以上である）とからなるブロック共重合体である。

### 【0033】

また、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体が挙げられる。

中でもビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックBとからなるも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックCとブロック共重合体、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBと少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと少なくとも1個のビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB及び共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックCとからなるブロック共重合体が前駆体として好ましい。

### 【0034】

上記したブロック共重合体中のランダム共重合体ブロックのビニル芳香族化合物は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該ランダム共重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物が均一に分布しているブロックおよび/またはテーパー状ブロックは、ビニル芳香族化合物がそれぞれ複数個共存していてもよい。また該ランダム共重合体に分布しているブロックがそれぞれ複数個共存していてもよい。該ランダム共重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物含有量が異なるブロックが複数個共存していてもよい。

このビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1個のビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックBとからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。

## 【0035】

$(A-B)_n$ 、 $A-(B-A)_n-B$ 、 $B-(A-B)_{n+1}$ 、 $[(A-B)_k]_m-Z$ 、 $[(A-B)_k-A]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-A)_k]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-A)_k-B]_{m+1}-Z$

(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1～5である。)

## 【0036】

さらに共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックCと少なくとも1個のビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックBとからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。

## 【0037】

$(C-B)_n$ 、 $C-(B-C)_n-B$ 、 $B-(C-B)_{n+1}$ 、 $[(C-B)_k]_m-Z$ 、 $[(C-B)_k-C]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-C)_k]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-C)_k-B]_{m+1}-Z$

(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1～5である。)

## 【0038】

そしてさらに、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと少なくとも1個のビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックB及び共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックCとからなるブロック共重合体としては、一般に下記構造を有するブロック共重合体が例示される。

## 【0039】

$(A-B-C)_n$ 、 $A-(B-A)_n-C$ 、 $C-(A-B)_{n+1}$ 、 $[(A-B-C)_k]_m-Z$ 、 $[(A-B-C)_k-A]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-A-C)_k]_{m+1}-Z$ 、 $[(B-A)_k-C]_{m+1}-Z$

(上式において、Zはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。n、kおよびmは1以上の整数、一般的には1～5である。)

## 【0040】

上記に挙げたこれらのビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体に用いるビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、特にスチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1、3-ペンタジエン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、特にブタジエン、イソブレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。そして、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体におけるビニル芳香族化合物の含有量は通常3～90重量%の中から好適に選ぶことが可能であり、好ましくは5～88重量%、より好ましくは10～86重量%である。

## 【0041】

なお、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体のビニル芳香族化合物の含有量が、50重量%以下、好ましくは40重量%以下の場合はゴム的な弾性特性を示し、50重量%を超え、好ましくは60重量%を超える場合は柔軟な軟質樹脂的な特性を示す。本願の目的からはビニル芳香族化合物の含有量は、耐摩耗性の観点から60重量%以上であり、耐衝撃性の観点から90重量%以下であり、好ましくは62～88重量%の範囲、特に好ましくは64～86重量%のものが好適に用いられる。

## 【0042】

また、上記に挙げたこれらのビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体における共役ジエン化合物の重合形式であるミクロ構造は任意に選ぶことができ、例えば、ブタジエンにおいては、1, 2-ビニル結合が2~85%、好ましくは8~85%、さらに好ましくは10~85%である。また、インプレンにおいては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量が2~85%、好ましくは3~75%、さらに好ましくは3~60%である。

そして、これらの前駆体である共役ジエン化合物重合体、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体の数平均分子量（ジエン化合物ランダム共重合体ブロックによるポリスチレン換算の分子量）は、通常、1000~1000000、好ましくは10000~800000、更に好ましくは30000~50000である。

#### 【0043】

上記した前駆体は、炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物、ビニル芳香族化合物をアニオン重合して得られる。かかる炭化水素溶媒としては、脂肪族、脂環式および芳香族炭化水素を使用することができ、例えば、プロパン、イソブタン、n-ヘキサン、イソオクタン、シクローペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられ、特に好ましい溶媒はn-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンであり、これらの溶媒は1種または2種以上の混合溶媒として用いても構わない。また、重合に使用する重合開始剤である有機リチウム化合物としては、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等のモノ有機リチウム化合物や、ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 2-ジリチオ-1, 2-ジフェニルメタン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が使用でき、これらは単独、または二種以上の混合物で使用することができる。

#### 【0044】

これらの有機リチウム化合物の使用量は、目的とする共役ジエン化合物を含む重合体の数平均分子量に応じ、单分散ポリマー（重量平均分子量／数平均分子量=1）を前提とした計算で適宜選択できる。そして、上記した共役ジエン化合物の重合形式であるミクロ構造の1, 2-ビニル結合量、3, 4-ビニル結合量の増加調整、あるいはビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物共重合体鎖中のランダム性を調整するために、通常、エーテル類、第3級アミン類、アルカリ金属アルコキシド等の極性化合物を使用することができる。例えば、ジエチルエーテル、エチレングリコール・ジメチルエーテル、エチレングリコール・ジn-ブチルエーテル、エチレングリコール・n-ブチル-tert-ブチルエーテル、エチレングリコール・ジ-tert-ブチルエーテル、ジエチレングリコール・ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 $\alpha$ -チルエーテル、トリエチレングリコール・ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシベンゼン、トリエチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、カリウム-tert-アミルオキシド、カリウム-tert-ブチルオキシド等が挙げられ、これらの化合物は単独または2種以上の混合物として使用できる。かかる極性化合物の使用量は、有機リチウム化合物1モルに対して0モル以上、好ましくは0~300モルである。

#### 【0045】

さらに、ここで得たビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体は、炭化水素溶媒中で、水素添加触媒および水素ガスを添加し、水素添加反応を行うことにより、重合体中に存在する共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を90%以下、好ましくは55%以下、より好ましくは20%以下まで低減化することにより、水添（ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体）を得ることができる。かかる水添反応は、ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体に存在する共役ジエン化合物に由来するオレフィン性不飽和結合を低減化するものであれば、その製法に制限は無く、いかなる製造方法でも良い。水添反応する方法

として、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭60-220147号公報、特開昭61-33132号公報、特開昭62-207303号公報、英國特許第1020720号、米国特許第3333024号および同第4501857号明細書等に記載された方法が挙げられる。これらの方で得られる水添ポリマーの水素添加率に関しては、赤外線分光分析、核磁気共鳴分析等により容易に知ることができる。

#### 【0046】

また、水素添加されたビニル芳香族化合物ー共役ジエン化合物ランダム共重合体プロックを少なくとも1個有する重合体は、粘弹性スペクトルにおけるtan δの主分散ピークは制振・消音性能の観点から60℃以下である必要がある。さらに、60~30℃の範囲が好ましく、60℃~20℃の範囲がさらに好ましく、50~0℃の範囲が特に好ましい。

#### 【0047】

本発明の(C)成分に用いられるオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等のオレフィン化合物の単独重合体、または共重合体である。具体的にはポリエチレン（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、ポリブテン、ポリブタジエンの水素添加物などがあげられ、さらに、これらをα, β-不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸）及び/又はこれらの酸無水物で（必要により過酸化物を併用して）変性した酸変性オレフィン系樹脂である。また、これらのオレフィン化合物と酸無水物を共重合したものでも良い。これらの未変性オレフィン系樹脂と酸変性オレフィン系樹脂は2種類以上を併用することも可能である。

#### 【0048】

本願に使用する(C)成分は、その作用機構は解明出来ていないが、酸変性オレフィン系樹脂を用いる方が耐衝撃性やハクリの面から好ましい。その酸変性オレフィン系樹脂を用いる場合の酸変性率は3~0.01重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは2~0.05重量%の範囲、特に好ましくは1~0.1重量%の範囲である。酸変性率が3重量%を超えると、熱安定性が損なわれるため好ましくなく、0.01未満では改良効果が微小となる。この酸変性オレフィン系樹脂の酸変性率は、樹脂サンプルを熱キシレンで溶解し、フェノールフタインを指示薬としてナトリウムメチラートで滴定して求めることができる。

#### 【0049】

本組成物の(A)、(B)及び(C)成分の割合は、(A)成分が30~99.5重量部に対して(B)+(C)成分が70~0.5重量部である。好ましくは(A)成分35~99.0重量部に対して(B)+(C)成分が65~1.0重量部、さらに好ましくは(A)成分40~98.0重量部に対して(B)+(C)成分が60~2.0重量部である。また、(B)、(C)成分の割合は(B)/(C)が100/0~20/80重量%の範囲である事が必要であり、100/0~30/70重量%の範囲が好ましく、100/0~40/60重量%の範囲がさらに好ましい。(B)成分は、消音・制振効果の観点から20重量%以上である。

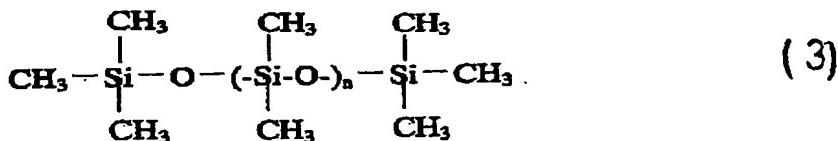
#### 【0050】

本発明の(D)成分に用いられるシリコーングラフト化ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂、およびポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂とシリコーンガムとの混合物である。ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂は、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体

、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂（これらは必要により酢酸ビニルなどの少量のビニル系单量体を含有していても良い。）に、以下の式（3）に示すポリジメチルシロキサンに代表される化合物をグラフト重合したものである。

## 【0051】

【化5】



（式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、メタクリル基、メルカブト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていても良い。式中nは平均重合度を示し、n=1000~10000の範囲である。）

## 【0052】

このポリオレフィンにシリコーンガムがグラフトした樹脂は特公昭52-36898号公報に示す様に、前述したポリオレフィン系樹脂とシリコーンガムを特定の温度および剪断条件下で溶融混練することによって製造することが出来る。

また、同様の技術は特公昭56-1201号公報や特開平1-230652号公報に詳細に示されている。また、ポリオレフィン系樹脂とシリコーンガムを溶融混練するに際して、極微量の有機過酸化物を用いる事も後述するグラフト率の範囲内であれば可能である。

## 【0053】

本願のポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂は、ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムが緩やかに（シリコーン成分が架橋構造によりゴム弾性を生ずるほどの高度の架橋構造を持たない事とシリコーン成分の摺動性能改良効果を損なわない範囲である）グラフトしていることが必要であり、その指標としては、溶剤（トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素やトルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素）を用いた溶出試験により求められたシリコーンガムのグラフト率（添加シリコーン量から溶出シリコーン量を差し引いた量を添加シリコーン量で割った値（重量%））で示され、このグラフト率が95~30重量%の範囲であることが必要である。好ましくは90~40重量%、さらに好ましくは90~50重量%の範囲である。

## 【0054】

グラフト率が30重量%を下回ると、フリーのシリコーンガムが増えるため薄肉成形品ハクリが悪化するとともに溶剤接触後の摺動性が悪化するため好ましくなく、95重量%を超えるとシリコーンガムの架橋が進むため摺動性が悪化するため好ましくない。

ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂中のポリオレフィン系樹脂とシリコーンガムの比率は摺動性および製造することが難点から80/20~20/80重量比の範囲であり、好ましくは70/30~30/70重量比の範囲である。

また、原料に用いられるリコーン化合物は電気接点汚染の観点より環状低分子モノマー やオリゴマーの含有量を極力少なくしたものがより好ましい。

## 【0055】

これら、ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂はダウコーニング・アジア社からシリコーンマスターぺレットとして市販されている。具体的にはSP-100、SP-110、SP-300、SP-310、SP-350などのグレード

が挙げられる。

シリコーンガムは上記したポリオレフィン樹脂へのグラフト化に用いられるシリコーン化合物と同一の物でも、異なるものでも良いが、上記式(3)に示されるように架橋構造を有していないシリコーンガムであることが好ましい。その使用量は、上記ポリオレフィン系樹脂にシリコーンガムをグラフト反応させた樹脂に含まれるフリーのシリコーンガムとの合計量が、前記グラフト率と組成比率の範囲内であることが必要である。これらシリコーン化合物を用いる場合の配合割合は、(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、摺動性の観点から0.05重量部以上であり、成形品のハクリの点から15重量部以下であり、好ましくは0.1～1.0重量部、さらに好ましくは0.2～7重量部である。

#### 【0056】

本発明の(E)成分に用いられる潤滑剤はアルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸とのエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、ポリオキシアルキレングリコール及び平均重合度が10～500であるオレフィン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である。

アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールである。1価アルコールの例としてはオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコールなどの飽和または不飽和アルコールがあげられる。

#### 【0057】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールがあげられる。

脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸が挙げられ、かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0058】

これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪族アルコールであるユニリンアルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。

アルコールと脂肪酸のエステルとしては下記に示すアルコールと脂肪酸とのエステルである。アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールであり、例えば1価アルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和・不飽和アルコールが挙げられる。

## 【0059】

多価アルコールとしては、2～6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペニタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール等があげられる。

脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペニタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸が挙げられ、かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。

## 【0060】

また、これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪族アルコールであるユニリナルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。これら、アルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸のエステルの中では、炭素数12以上の脂肪酸とアルコールとのエステルが好ましく、炭素数12以上の脂肪酸と炭素数10以上のアルコールとのエステルがより好ましく、炭素数12～30の脂肪酸と炭素数10～30のアルコールとのエステルがさらに好ましい。

## 【0061】

アルコールとジカルボン酸のエステルはオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペニタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリナルコール等の飽和・不飽和の一級アルコールとシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、プラシリン酸、マレイン酸、フマール酸、グルタコン酸等のジカルボン酸とのモノエステル、ジエステル及びこれらの混合物である。これらのアルコールとジカルボン酸のエステルの中では、炭素数10以上のアルコールとジカルボン酸とのエステルが好ましい。

## 【0062】

ポリオキシアルキレングリコール化合物としては、3種類の化合物が挙げられる。第1のグループとしては、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのプロックポリマー等が挙げられる。これらの重合モル数の好ましい範囲は5～1000、より好ましい範囲は10～500である。

第2のグループは、第1のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールセチルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールステアリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールラウリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数2～100）、ポリエチレングリコールオキチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数4～50）等が挙げられる。

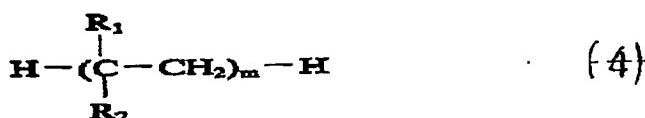
## 【0063】

第3のグループは、第1のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート（エチレンオキサイド重合モル数2～30）、ポリエチレングリコールモノステアレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）、ポリエチレングリコールモノオレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）等が挙げられる。

平均重合度が10～500であるオレフィン化合物とは以下の式(4)で示される化合物である。

【0064】

【化6】



( $\text{R}_1, \text{R}_2$ は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一でも異なっていても良い。 $m$ は平均重合度で10～500である。アルキル基としては、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基としては、例えばフェニル基、p-ブチルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、ベンジル基、p-ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。またエーテル基としては例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基がある。)

【0065】

具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表されるオレフィン系モノマーである。

またはアレン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン等で表されるジオレフィン系モノマーがある。これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であってもかまわない。オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は熱安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素不飽和結合を極力少なくしたオレフィン化合物を用いる方が好ましい。

【0066】

オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の平均重合度 $n$ は長期の摺動特性および金型汚染性の観点から10以上であり、初期の摺動特性の点から500以下である必要があり、好ましくは15～300の範囲であり、さらに好ましくは15～100の範囲である。

これら潤滑剤を用いる場合の配合割合は(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部であり、さらに好ましくは0.1～7重量部、最も好ましくは0.1～5重量部である。また、これらシリコーン化合物と潤滑剤は組み合わせて使用することで摺動相手材に対応した性能が得られる。

【0067】

本発明の(F)成分に用いられる無機充填剤は纖維状、粒子状、板状及び中空状の充填剤が用いられる。纖維状充填剤としては、ガラス纖維、アスベスト纖維、炭素纖維、シリカ纖維、シリカ・アルミナ纖維、ジルコニア纖維、窒化硼素纖維、窒化珪素纖維、硼素纖維、チタン酸カリウム纖維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮、等の金属纖維等の無機質纖維があげられる。また、纖維長の短いチタン酸カリ、酸化亜鉛、酸化チタン等のウイスカーや針状ウォラストナイト(珪酸カルシウム)も含まれる。

粒子状充填剤としては、黒鉛、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、シリカ、石英粉末、ガラスピース、ガラス粉、珪酸アルミニウム、カオリナイト、タルク、クレー、珪藻土、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト（珪酸カルシウム）、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭化珪素、窒化珪素、各種金属粉末等があげられる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。

### 【0068】

中空状充填剤としては、ガラスチューブ、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。

これらの充填剤は表面処理されたもの、表面処理されていないもの、何れも使用可能であるが、成形品表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用が好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネット系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。

### 【0069】

具体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネット、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、ヌープチルジルコネート等が挙げられる。

これらの充填剤の粒子径は各々の充填剤の使用目的によって決まってくるため、特に規定されないが、その使用目的から以下の様に区分される。

### 【0070】

#### (1) 成形品表面外観と摺動性の付与

成形品の表面外観と優れた摺動性を付与するという観点からは、無機充填剤の粒子径は体積平均粒子径で100μm以下のものが使用され、50μm以下が好ましく、30μm以下がより好ましい。この目的で好ましく用いられる無機充填剤は具体的には、チタン酸カリウム、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、カオリンが好ましく、シリカ、タルク、黒鉛、ネフェリンサイナイト、ヒドロキシアパタイト、シリカ、カーボンブラック、カオリンが好ましく、チタン酸カリウム、タルク、カーボンブラックが特に好ましい。

### 【0071】

#### (2) 剛性の付与

成形品に高いレベルの剛性を付与するという観点からは、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、マイカなどが用いられる。

#### (3) 導電性の付与

成形品に導電性を付与するという観点からは、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維などが用いられる。

これら充填剤の添加割合は(A)、(B)及び(C)からなる樹脂成分100重量部に対して、0.5～150重量部の範囲で用いられ、好ましくは1～100重量部の範囲である。0.5重量部未満では充填剤の補強効果が不十分であり、150重量部を超えると表面外観の悪化とともに成形加工性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

### 【0072】

さらに本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来ポリオキシメチレン樹脂で用いられる各種の添加剤（例えば、本願記載以外の潤滑材、耐衝撃改良材、他樹脂、結晶核剤、離型剤、染料、顔料などを用いること）が出来る。

本発明の樹脂組成物の製造方法は一般的に使用されている溶融混練機を用いることができる。溶融混練機としてはニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機

等上げることができる。このときの加工温度は180～240℃であることが好ましく、品質や作業環境の保持のためには不活性ガスによる置換や一段及び多段ペントで脱気することが好ましい。

### 【0073】

本発明の成形体は、射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、ガスアシスト中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、圧縮成形法、インフレーション成形、ブロー成形、押出成形或いは押出成形品の切削加工等の成形法で成形される。

かかる成形品は、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギア、ブーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッターハード、リール、シャフト、関節、軸、軸受けおよびガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品である。

### 【0074】

また、シャーシ、トレー、側板、プリンターおよび複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR (Video Tape Recorder)、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラおよびデジタルカメラに代表されるカメラまたはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD (Laser Disk)、MD (Mini Disk)、CD (Compact Disk) [CD-ROM (Read Only Memory)、CD-R (Recordable)、CD-RW (Rewritable)を含む]、DVD (Digital Versatile Disk) [DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM (Random Access Memory)、DVD-Audioを含む]、その他光ディスクドライブ、MFD、MO、ナビゲーションシステムおよびモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器用部品、電気機器用部品、電子機器用部品である。

### 【0075】

また、自動車用の部品としてガソリンタンク、フェルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン、スルーアンカー、タンク等に代表されるシートベルト周辺部品、コンビスイッチ部品、スイッチ類およびクリップ類の部品。

さらにシャープペンシルのペン先およびシャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台および排水口、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構および商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスターおよびボタン、散水用のノズルおよび散水ホース接続ジョイント、階段手すり部および床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器および住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できる。

### 【実施例】

#### 【0076】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。はじめに、実施例および比較例で使用する成分の内容と評価方法を以下に示す。

##### [使用成分の内容]

###### A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1；熱媒を通してのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4 ppmであるトリオキサンを40モル/hrで、同時に環状ホルマールとして1、3-ジオキソランを2モル/hrで重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し $5 \times 10^{-5}$ モルになるように、また連鎖移動剤として、下記式(5)の両末端ヒドロキシル基水素添加ポリブタジエン( $M_n = 2330$ )をトリオキサン1モルに対し $1 \times 10^{-3}$ モルになるように連続的にフィードし重合を行った。上記以外は上記A-1と同様な操作を行い、ポリオキシメチレンプロック共重合体を得た。得られたポリオキシメチレンプロック共重合体は曲げ弾性率2550 MPaで、メルトフローレイト9.3

g／10分 (ASTM D-1238-57T) であった。  
【0077】  
【化7】



[0078]

A-2 ; 热媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連續重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4 ppmであるトリオキサンを40モル/h rで、同時に環状ホルマールとして1、3-ジオキソランを2モル/h rで重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解下させた三フッ化ホウ素ジーn-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し $5 \times 10^{-5}$ モルになるように、また連鎖移動剤としてメチラール [ $(CH_3O)_2CH_2$ ] をトリオキサン1モルに対し $2 \times 10^{-3}$ モルになるように連續的にフィードし重合を行った。重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行なった後、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポリオキシメチレン共重合体1重量部に対し、第4級アンモニウム化合物として、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム蟻酸塩を窒素の量に換算して20重量ppmになるよう添加し、均一に混合した後120℃で乾燥した。

[0079]

次に、上記乾燥粗ポリオキシメチレン共重合体100重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量部、ステアリン酸カルシウム0.02重量部を添加し、ベント付き2軸スクリュー式押出機に供給した。押出機中の溶融しているポリオキシメチレン共重合体に必要に応じて水および／またはトリエチルアミンを添加し、押出機の設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたポリオキシメチレン共重合体はベント真空度20 Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されペレタイズされた。得られたポリオキメチレン共重合体は曲げ弾性率2600 MPaで、メルトフローレイト9.0 g/10分(ASTM D-1238-57T)であった。

[0080]

B. 粘弾性スペクトルにおける  $\tan \delta$  の主分散ピークが 60 °C 以下の水素添加された芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体

b-1: 窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶媒中で、n-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、A-B-A構造を有し、数平均分子量100,000、分子量分布1.5、全結合スチレン量70重量%、ポリマー中のスチレンプロック(Aに相当)全ての含有量が5重量%であり、ブタジエン部分の1,2-ビニル結合量が15%であるスチレン-ブタジエンランダム共重合体を重合した。その後、窒素ガスで置換された別のリアクターへ重合液を移送し、米国特許4501857号明細書に記載された方法にて水素添加反応をポリブタジエン部分のエチレン性不飽和結合に対して実施し、水素添加率98.9%のポリマーを得た。この水素反応後のポリマー溶液に熱劣化安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー100重量部に対して3部添加し、溶剤であるシクロヘキサンを加熱除去し、水素添加されたA-B-A構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体プロックを少なくとも一個有する重合体を得た。この重合体の全結合スチレン量は70重量%、ポリマー中のスチ

レンブロック含有量は5重量%、ブタジエン部分1, 2ビニル結合量は15%であり、 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度は15°Cであった。

## 【0081】

b-2：窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶媒中で、n-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、A-B-A構造を有し、数平均分子量110, 000、分子量分布1.7、全結合スチレン量68重量%、ポリマー中のブロックA全ての含有量が13重量%であり、ブタジエン部分の1, 2ビニル結合量が13%であるスチレン-ブタジエンランダム共重合体を重合した。その後、窒素ガスで置換された別のリアクターへ重合液を移送し、米国特許4501857号に記載された方法にて水素添加反応をポリブタジエン部分のエチレン性不飽和結合に対して実施し、水素添加率98.0%のポリマーを得た。この水素反応後のポリマー溶液に熱劣化安定剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー100重量部に対して3部添加し、溶剤であるシクロヘキサンを加熱除去し、水素添加されたA-B-A構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体を得た。この重合体の全結合スチレン量は68重量%、ポリマー中のスチレンブロック含有量は13重量%、ブタジエン部分1, 2ビニル結合量は13%であり、 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度は5°Cであった。

b-3：スチレン-イソプレンースチレンブロック共重合体（商品名ハイブラー512

7、クラレ（株）製、 $\tan \delta$ 主分散ピーク温度10°C）

## 【0082】

(C) オレフィン系樹脂

c-1：無水マレイン酸変性エチレン-ブテン共重合体（商品名タフマーMH7010）、三井化学（株）製、マレイン酸変性率0.5重量%）

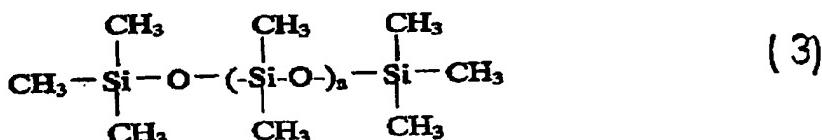
c-2：エチレン-ブテン共重合体（商品名タフマーA4090、三井化学（株）製）

(D) シリコーングラフトポリオレフィン樹脂

d-1：ラボ・プラスミル（東洋精機（株）製）を用いて、5重量%のメタクリル酸メチルを含有するメルトインディックスMI（ASTM-D1238-57T）=5g/10minのエチレン-メチルメタクリレート共重合体24g、下記式(8)のシリコーン化合物36gを、温度=180°C、回転数=60rpmで20分間溶融混練することによって得られたポリオレフィンにシリコーン化合物がグラフトした樹脂。このシリコーングラフト化ポリオレフィン系樹脂中のシリコーン化合物のグラフト率は70wt%で、フリーのリコーン化合物は18wt%であった。

## 【0083】

【化8】



（式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていても良い。式中nは平均重合度を示し、n=1000~10000の範囲である。）

## 【0084】

（式中のシリコーン化合物においては、シリコーン化合物100モルに対して、式中のメチル基の5モルがジメチルビニル基で置換されている。）

## 【0085】

(E) 潤滑剤

e-1：ポリエチレングリコール（分子量6000）

e-2：セチルミリステアレート

(F) 無機充填剤材

f-1：ウォラストナイト（平均粒子径3 μm、アスペクト比3）

### 【0086】

#### [評価方法]

##### (1) 物性評価

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された5オンス成形機（東芝機械（株）製 IS-100E）を用いて、金型温度70℃、冷却時間30秒の条件で物性評価用試験片を成形した。この試験片を用いて下記の試験を行った。

- 1) 引張強度、伸度；ASTM D638に基づいて測定。
- 2) 曲げ強度、弾性率；ASTM D790に基づいて測定。
- 3) アイゾッド衝撃強度；ASTM D256に基づいて測定。
- 4) 薄肉成形品剥離

### 【0087】

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された（無機充填剤添加系は220℃に設定）5オンス成形機（東芝機械（株）製 IS-100GN）を用い金型温度80℃、射出圧力一定で、射出速度を変化させて、厚さ1mm、幅5mmの渦巻状の薄肉成形品を成形し、表面のハクリを評価した。評価の基準は以下の通り。

- ◎；射出速度80%でハクリが認められないもの。
- ；射出速度80%以上でハクリが認められるもの。
- △；射出速度40%以上でハクリが認められるもの。
- ×；射出速度20%以上でハクリが認められるもの。

### 【0088】

#### (2) 損失係数

実施例及び比較例でえられたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された5オンス成形機（東芝機械（株）製 IS-100E）を用いて、金型温度70℃、冷却時間30秒の条件で、厚さ3.0mm×幅13mm×長さ175mmのダンベル成形品を作成した。この成形品を用い、無響音室にて、片方の端部を固定し、その固定端の根元をインパルスハンマーで打撃した際の放射音を測定したものであり、小野測器社製の音響解析システムにより、ハンマーの加振力信号とマイクロホンの音圧信号との周波数応答関数を求めたものである。数値の大きい方が、制振性能・消音性能に優れる。

### 【0089】

#### (3) 摺動性能

##### (イ) 往復動摩擦摩耗試験

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された1オンス成形機（東洋機械金属（株）製 TI-30G）で金型温度70℃、冷却時間20秒の条件で、厚さ3mmの平板を成形し試験片とした。この試験片を、往復動摩擦摩耗試験機（東洋精密（株）製 AFT-15MS型）を用いて荷重2kg、線速度30mm/sec、往復距離20mmおよび環境温度60℃で5000回往復し、摩擦係数と摩耗量を測定した。

相手材料としては、ポリオキシメチレン樹脂試験片（旭化成工業（株）製テナック-C 4520）を用いて成形した直径5mmの円筒状で先端R=2.5mm）を用いた。

### 【0090】

#### (ロ) 軸穴融着試験

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された1オンス成形機（東洋機械金属（株）製 TI 30-G 2）で金型温

度40℃または60℃、冷却時間12秒の条件で、内径6mm、外径12mm、高さ17mmの円柱ブーリーを成形し、試験片とした。この試験片を軸穴摺動試験機（神鋼造機（株）製 樹脂製小型軸受摩擦磨耗試験機）を用いて、線速度92.7mm/sec、間欠（ON/OFF = 60/30sec）一定で、OFF間にて荷重を変化させ、融着する時の荷重を求めた。固定軸（シャフト）には、外径6mmのテナックLA541Tを用いた。

### 【0091】

#### (4) 消音性能

大蔵インダストリー社製噛み合い歯車騒音評価機を用い、回転数3000rpm、トルク150kg-cm、温度23℃の条件で稼動させ、小野測器社製騒音計で騒音測定範囲50Hz～20kHz、測定モードA特性（人の耳聞いた状態に近似）で測定を行った。測定に用いたギヤは歯数50、モジュール0.6、ピッチ円直径30mmの平歯車を用いた。

### 【0092】

#### [実施例1]

(a-1) 成分のポリオキシメチレン樹脂45重量部、(b-1) 成分の芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物ランダム共重合体プロックを少なくとも一個有する重合体55重量部、安定剤としてトリエチレングリコールビースー[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量%、ポリアミド66.0.5重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を加え、プレンダーで均一ブレンドした後、200℃に設定されたL/D=42の25mmφ二軸押出機を用いてスクリュー回転数200rpm、10kg/hrで溶融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表1に示す。

#### [実施例2]

実施例1の(b-1)成分を40重量部に変更し、さらに(c-1)オレフィン系樹脂15重量部を加えて、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

#### 【0093】

#### [比較例1]

実施例1の(b-1)成分55重量部を(c-1)成分55重量部に変更し、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

#### [比較例2]

実施例1の(b-1)成分55重量部を(b-3)成分55重量部に変更し、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

#### [比較例3]

実施例2の(b-1)成分40重量部を(b-3)成分40重量部に変更する以外は、実施例1と全く同様に実施した。結果を表1に示す。

#### 【0094】

#### [実施例3]

実施例1にさらに(d-1)シリコーンラフトポリオレフィン樹脂5重量部を添加する以外は実施例1と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

#### [実施例4]

実施例2にさらに(d-1)シリコーンラフトポリオレフィン樹脂5重量部を添加する以外は実施例2と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

#### [実施例5]

実施例4にさらに(e-1)潤滑剤2重量部を添加する以外は実施例4と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

#### [実施例6]

実施例5の(e-1)成分を(e-2)成分に変更する以外は実施例5と全く同様に実施した。結果を表2に示す。

### 【0095】

[比較例 4] 実施例 3 の (b-1) 成分 55重量部を (b-3) 成分 55重量部に変更し、実施例 3 と全く同様に実施した。結果を表 2 に示す。

[比較例 5]  
実施例 4 の (b-1) 成分 40 重量部を (b-3) 成分 40 重量部に変更し、実施例 4 と全く同様に実施した。結果を表 2 に示す。

[実施例 7、8]  
実施例 4 の (b-1) および (c-1) 成分を表 3 に示す量に変更する以外は実施例 4  
と全く同様に実施した。結果を表 3 に示す。

[比較例 6]  
実施例 3 の  $(b-1)$  成分 55 重量部を  $(c-1)$  成分 55 重量部に変更し、実施例 3 と全く同様に実施した。結果を表 3 に示す。

〔0096〕

[実施例 9、10]  
実施例 4 の  $(c-1)$  成分を表 3 の如く、 $(c-1)$  と  $(c-2)$  との併用、 $(c-2)$  成分へ変更する以外は実施例 4 と全く同様に実施した。結果を表 3 に示す。

[実施例 11] 実施例 4 の (b-1) 成分 40 重量部を (b-2) 成分 40 重量部に変更する以外は実施例 4 と全く同様に実施した。結果を表 3 に示す。

列車七至八月  
100971

[00981]

[実施例13]  
実施例12の(b-1)成分を15重量部に変更し、さらに(c-1)オレフィン系樹脂5重量部を加えて、実施例12と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

「審施例14」

実施例 1-3 の (a-1) 成分 80 重量部を (a-1) 成分 40 重量部、(a-2) 成分 40 重  
量部に変更し、実施例 1-3 と全く同様に実施した。結果を表 4 に示す。

### 〔審施例 15〕

実施例 1-3 の (a-1) 成分 80 重量部を (a-2) 成分 80 重量部に変更し、実施例 1-3 と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

[0099]

[実施例16]  
実施例13にさらに $(f-1)$ 成分5重量部を添加し、実施例13と全く同様に実施した結果を表1に示す。

### 「比較例7」

[比較例 7] 実施例 12 の (b-1) 成分 20 重量部を (b-3) 成分 20 重量部に変更し、実施例 12 と全く同様に実施した。結果を表 4 に示す。

### 「比較例8」

[比較例 6] 実施例 13 の (b-1) 成分 15 重量部を (b-3) 成分 15 重量部に変更し、実施例 12 と全く同様に実施した。結果を表 4 に示す。

【0100】

【表1】

			実施例 - 1	実施例 - 2	比較例 - 1	比較例 - 2	比較例 - 3
組成	(A)ポリオキシメチレン樹脂		(a-1)	45	45	45	45
			(a-2)				
	(B)芳香族ビニル化合物 —共役ジエンラングム共重合 体アロウを少なくとも1 個有する重合体		(b-1)	55	40		
			(b-2)				
			(b-3)			55	40
	(C)オレフィン系樹脂		(c-1)		15	55	15
	(D)シリコーンラフト化 ポリオレフィン樹脂		(d-1)				
	(E)潤滑材		(e-1)				
			(e-2)				
(F)無機充填材		(f-1)					
結果	引張強度 (MPa)		20	18	15	16	15
			>200	>200	>200	>200	>200
	曲げ強度 (MPa)		18	16	13	14	14
			510	470	320	440	420
	曲げ弾性率 (MPa)		90	110	340	86	250
			747.4	747.4	747.4	747.4	747.4
	アソブド衝撃強度 (J/m)		○	○	○	○	○
	形品ハクリ						
対POM 摩擦摩耗試験 軸着	往復動摩擦	摩擦係数 ( $\mu$ ) 60°C, 5000回	0.60	0.52	0.74	0.70	0.68
		摩耗量 ( $\mu\text{m}$ ) 60°C, 5000回	420	270	680	750	700
	軸着	穴融試験	0.3	0.7	0.5	0.1	0.2
		融着荷重 (kg)					

【0101】

【表2】

			実施例 -3	実施例 -4	実施例 -5	実施例 -6	比較例 -4	比較例 -5
組成	(A)ポリオキシメチレン樹脂	(a-1)	45	45	45	45	45	45
	(a-2)							
	(B)芳香族ビニル化合物 -共役ジエンラングム共重合 体アロウを少なくとも1個する重合体	(b-1)	55	40	40	40		
		(b-2)						
		(b-3)					55	40
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1)		15	15	15		15
	(c-2)							
結果	(D)シリコーンラフト化 ポリオレフィン樹脂	(d-1)	5	5	5	5	5	5
	(E)潤滑材	(e-1)			2			
		(e-2)				2		
	(F)充填材	(f-1)						
	引張強度(MPa)		20	16	15	15	15	17
	引張伸度(%)		>200	>200	>200	>200	>200	>200
	曲げ強度(MPa)		17	15	15	15	13	14
物性・ その他	曲げ弾性率(MPa)		500	420	410	441	350	430
	アイソッド衝撃強度(J/m)		100	105	110	120	340	130
	成形品ハクリ		○	○	○	○	○	○
	損失係数(%) 23°C		15	12	12	12	3	18
	60°C		11	11	11	11	7	14
	消音性能(dB)		52	51	51	50	60	53
	対POM 摺動性	往復動 摩擦摩 耗試験	摩擦係数( $\mu$ ) 60°C, 5000回	0.30	0.20	0.18	0.19	0.23
			摩耗量 ( $\mu\text{m}$ ) 60°C, 5000回	100	98	78	86	360
			軸穴融 着試験	1.0	1.2	1.4	1.3	0.3
			融着荷重(kg)					0.4

【0102】

【表3】

			実施例 - 4	実施例 - 7	実施例 - 8	比較例 - 6	実施例 - 9	実施例 - 10	実施例 - 11
組成物	(A)ポリオキシメチレン樹脂	(a-1)	45	45	45	45	45	45	45
	(a-2)								
	(B)芳香族ビニル化合物 -共役ジエンラングム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体	(b-1)	40	25	10		40	40	
	(b-2)								40
		(b-3)							
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1)	15	30	45	55	7.5		
	(c-2)						7.5	15	15
	(D)シリコーンラフト化ポリオレフィン樹脂	(d-1)	5	5	5	5	5	5	5
	(E)潤滑剤	(e-1)							
	(e-2)								
	(F)充填材	(f-1)							
結果	引張強度 (MPa)		16	16	15	14	16	16	16
	引張伸度 (%)		>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	曲げ強度 (MPa)		15	14	13	12	15	14	14
	曲げ弾性率 (MPa)		420	390	350	310	420	400	410
	アイリット衝撃強度 (J/m)		105	120	180	340	98	90	110
	成形品ハクリ		○	○	○	○	○	○	○
	失係数 (%) 23°C		12	9	5	3	12	12	13
	60°C		11	9	8	7	11	11	11
	音性能 (dB)		51	52	56	62	51	52	51
	対POM往復摩擦試験	摩擦係数 ( $\mu$ ) 60°C, 5000回	0.20	0.21	0.21	0.23	0.20	0.21	0.19
軸着	摺動性	摩耗量 ( $\mu\text{m}$ ) 60°C, 5000回	100	120	180	360	100	110	100
	穴融試験	融着荷重 (kg)	1.2	1.0	0.9	0.8	1.2	1.2	1.2

【0103】

【表4】

		実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	実施例 -15	実施例 -16	比較例 -7	比較例 -8
組成物	(A)ポリオキメチレン樹脂	(a-1) 80	80	40		80	80	80
		(a-2)		40	80			
	(B)芳香族ビニル化合物 -共役ジエンラングム共重合体ブロックを少なくとも1個有する重合体	(b-1) 20	15	15	15	15		
		(b-2)						
		(b-3)					20	15
	(C)オレフィン系樹脂	(c-1) 5	5	5	5			5
		(c-2)						
	(D)シリコーンラフト化ポリオレフィン樹脂	(d-1) 3	3	3	3	3	3	3
	(E)潤滑剤	(e-1)						
		(e-2)						
結果	(F)充填材	(f-1)				5		
	引張強度(MPa)	31	28	32	36	40	31	29
		82	74	60	56	44	100	110
	引張伸度(%)	50	44	52	55	60	48	44
		1520	1000	1300	1500	1200	1500	1340
	曲げ強度(MPa)	45	48	45	35	31	55	59
		○	○	○	△	○	○	○
	曲げ弾性率(J/m)	失係数(%) 23°C 60°C	5 8	5 9	5 9	5 8	8 10	8 9
		形品ハクリ	58	57	58	63	59	62
	成損消音性能(dB)	音性能(dB)	58	57	58	63	59	61
		往復動摩擦係数(μ) 60°C, 5000回 摩耗量(μm) 60°C, 5000回	0.14	0.15	0.19	0.21	0.14	0.37
	軸着	往復動摩擦摩耗試験	60	80	90	130	70	230
		穴融試験	1.9	2.2	1.9	1.3	1.7	1.3
		融着荷重(kg)						1.5

## 【産業上の利用可能性】

## 【0104】

本発明のポリオキメチレン組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品（ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キー、システム、キートップからなる群から選ばれる少なくとも一種）、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレー及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品であり、下記の用途に使用される。

(1) プリンター及び複写機に代表されるOA機器に使用される部品

(2) VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される部品

(3) カセットプレーヤー、LD、MD、CD（含CD-ROM、CD-R、CD-RW）、DVD（含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio）

、DVD（含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio）

は情報機器に使用される部品

- (4) 携帯電話、およびファクシミリに代表される通信機器に使用される部品
- (5) 自動車内外装部品に使用されるクリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンク
- 、燃料タンクおよびその周辺部品に使用される部品
- (6) 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンペア、バックル、および住設機器に代表される工業雑貨に使用される部品

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ポリオキシメチレン樹脂に耐衝撃性、制振性能と摺動性を付与する組成物を提供

【解決手段】ポリオキシメチレン樹脂（A）30～99.5重量部、ならびに粘弹性スペクトルにおける  $\tan \delta$  の主分散ピークが60℃以下の水素添加された芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物ランダム共重合体ブロックを少なくとも一個有する重合体（B）およびポリオレフィン系樹脂（C）0.5～70重量部からなるポリオキシメチレン樹脂組成物。但し、（B）／（C）が100／0～20／80重量%。

【選択図】選択図なし

特願 2003-351730

出願人履歴情報

識別番号 [303046314]

1. 変更年月日 2003年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
氏名 旭化成ケミカルズ株式会社